⑩ 特 許 出 願 公 開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-255072

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

@公開 平成3年(1991)11月13日

C 07 D 213/36 213/61

7019-4C 7019-4C 8213-4C **

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 15 頁)

60発明の名称

ニトロエチレン誘導体、その製造方法及び殺虫剤

願 平2-139876 204特

22出 願 平2(1990)5月31日

優先権主張

2 (1990) 1月11日 2 日本(JP) 3 特願 平2-3855

@発 明 者

神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田

原研究所内

@発 明 者 順 次

神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田

原研究所内

個発 明 者 大 石 治仁

神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田

原研究所内

の出 願 人

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

の代 理 人 弁理士 横山 吉美 外1名

最終頁に続く

1. 発明の名称

ニトロエチレン誘導体、その製造方法及び殺虫 81

2 特許請求の範囲

(1) 一般式(1)

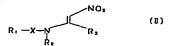
$$\begin{array}{c}
R_1 - X - N \\
R_2 \\
R_3
\end{array}$$
(1)

(式中、R. は微機へテロ燈を、Xは微機され ていてもよいアルキレン苺、ヘテロ原子又は単紡 合を、R。は水紫、微微されていてもよいアルキ ル恭、アルケニル恭、アルキニル益、シクロアル キル茶、シクロアルケニル若もしくはアリール茶、 $-Y-R_{\bullet}$ 、 X tt-N $< \frac{R_{\bullet}}{R_{\bullet}}$ S (0) 2-C-, -CO, -E, �, 1,

2を、R。は水梨、説換されていてもよいアルキ ル茲、アルケニル茲、アルキニル茲、シクロアル キル茶、シクロアルケニル森又はアリール菇を、 R。、R,は同一又は相異って、水紫、置換され ていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキ ニル茲、シクロアルキル茶、シクロアルケニル茶 又はアリール苺を示す。)を示し、更にXとR。 は一緒になって、さらにヘテロ娘子を含み又は含 まずして環を形成してもよい。

R。は置換されていてもよいアルキル恭、アル ケニル茲、アルキニル茲、シクロアルキル茲、シ クロアルケニル族もしくはアリール恭、又は ここでR。は水梨、巡換されていて もよいアルキル茲、アルケニル茲、アルキニル茲、 シクロアルキル益、シクロアルケニル基又はアリ ール基を、R・は置換されていてもよいアルキル 益、アルケニル益、アルキニル益、シクロアルキ ル葢、シクロアルケニル恭もしくはアリール恭、 1、2を、Rioは水業、影機されていてもよいアルキル蒸、アルケニル蒸、アルキニル蒸、シクロアルケニル蒸、ジクロアルキール蒸、シクロアルケニル蒸、と、Rii、Rizは同一又は相毀って、水紫、置換されていてもよいアルキル蒸、シクロアルキル蒸、シクロアルキニル蒸、シクロアルキル素、シクロアルキニンで、さらにヘテロ原子を含み又は合まずして環を形成してもよい。Raはハロゲン又はーSRiz(ここでRizは微検されていてもよいアルキル蒸、アルケニル蒸、アルキニル蒸、シクロアルキル蒸、又はアリール基を示す。)を示す)で表わされる化合物。

(2) 一般式 (11)



(式中、R, 、R, 、R, 及びXは前配と同じ 意味を示す。)で表わされる化合物と、ハロゲン 化剤とを反応させることを特徴とする一般式

- 3 -

(1.)

$$R_{1}-X-N$$

$$R_{2}$$

$$R_{3}$$

$$R_{4}$$

$$R_{5}$$

$$R_{5}$$

$$R_{7}$$

(式中、R』、R』、R』、R」。及びXは前記と同じ意味を示す。)で扱わされる化合物の製造方法。

(4) 一般式 (Ⅳ)

$$\begin{array}{c|c}
Hal, \\
Hal, \\
NOz \\
R_1 - X - N \\
N \\
R_2
\end{array}$$
(IV)

(式中、Hai、、Hai。は同一又は相異ったハロゲンを示し、R」、R』、R,及びXは前記と同じ意味を示す。)で扱わされる化合物とNaBH。とを反応させることを特徴とする一般式(!・・・)

(式中、Hali、Ri、Ri、Ri及びXは

(1,)

$$R_{1} - X - N \qquad R_{2}$$

$$R_{3}$$

$$R_{4}$$

$$R_{5}$$

$$R_{5}$$

$$R_{5}$$

$$R_{5}$$

(式中、Halはハロゲンを示し、R」、R。、 R。及びXは前記と同じ意味を示す。)で扱わされる化合物の製造方法。

(3) 一般式 (11)

$$R_{c} - X - N \qquad R_{z} \qquad (11)$$

(式中、R,、R,、R。及びXは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と一般式(

し、R,」は削記と同じ意味を示す。)で扱わされ る化合物とを反応させることを特徴とする一般式

- 4 -

前紀と同じ意味を示す。) で衷わされる化合物の 製造方法。

(5) 一般式 (V)

(式中、Hal、、R、、R・及びXは前紀と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

(7) 一般式(1)

$$R_1 - X - N R_2$$

$$R_1 - X - R_3$$

$$R_3$$

(式中、R1、R2、R3、R4及びXは附記と同じ意味を示す。)で扱わされる化合物の1種 又は2種以上を有効成分として合有することを特徴とする殺虫剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ニトロエチレン誘導体、その製造方 法及び貧誘導体を有効成分として含有する殺虫剤 に関する。

(従来の技術)

多年にわたる殺虫剤の研究開発によって多くの 薬剤、例えばパラチオン、マラチオン等の有機リ ン系殺虫剤、カルパリル、メソミル等のカーパメ イト系殺虫剤などが開発され実用化されて来た。 これら殺虫剤が腰葉の生産向上に果した役割は極 めて大きいが近年、これらの殺虫剤の中には残留、 蓄積環境汚染等の問題から使用が規制されたり、 長期使用の結果として抵抗性害虫を発生せしめた ものが出て来ている。従って、これら抵抗性害虫

- 7 -

ル茲、アルケニル茲、アルキニル茲、シクロアルキル茲、シクロアルケニル茲又はアリール茲を、R。、R,は同一又は相関って、水衆、潤微されていてもよいアルキル茲、アルケニル茲、アルキニル茲、シクロアルケニル茲又はアリール茲を示す。)を示し、更にXとR。は一緒になって、さらにヘテロ原子を含み又は含まずして現を形成してもよい。

をはじめ各種審虫に卓越した殺虫特性を有し、安全に使用できる新規凝剤の開発が嬰鍵されている。 【祭明が解決しようとする課題】

本発明の目的は工築的に有利に合成でき効果が確実で安全に使用できる展奨を提供することであ

(課題を解決するための手段)

本発明は、一般式(1)

$$\begin{array}{c}
R_{\bullet} & & \\
R_{\bullet} & & \\
R_{\bullet} & & \\
\end{array}$$
(1)

【式中、R, は置換へテロ環を、X は置換されていてもよいアルキレン森、ヘテロ原子又は単結合を、R, は水素、置換されていてもよいアルキル益、アルケニル苺、アルケニル苺、シクロアルキル苺、シクロアルケニル苺もしくはアリール苺、-Y-R, 、又は−N ⟨ R • { ここでYは〇、 R • { { R • { R • { R • { R • { R • { R •

S (O) &-C-、-CO: -を、&は0、1、 2を、R: は水業、収換されていてもよいアルキ

- 8 -

ルキル森、アルケニル様、アルキニル様、シクロアルケニル様、シクロアルケニル様又はアリール様を、Rin、Rinは同一又は相関って、水素、微換されていてもよいアルキルが、アルケニル様、フロアルケニルが、シクロアルキールが、シクロアルがない。 Rinはは一緒になって、さらにヘテロ原子を含み又は合ませて理を形成してもよい。 Rinはハロケン又は合まして理を形成してもよい。 Rinはハロでもよいアルキル様、アルケニル様、アルキニルは、シクロアルキル様又はアリール様を示す。)を示す)で表わされる化合物、その製造方法及び終化合物を含有する段虫剤である。

本発明化合物の製造は、次のようにして行われる。

(I) R. がハロゲンのとき:

上式中Halはハロゲンを示し、RL、RL、 R,及びXは前記と同じ意味を示す。

反応はクロロホルム、ジクロロエタン、四塩化 炭素等の不活性有機溶媒中、窒温ないし、加熱下 で行われる。反応開始剤としてベンゾイルパーオ キサイド(BPO)などを使用してもよい。

ハロゲン化剤としては、Halが塩素原子、臭素原子のときはそれぞれ、Nークロロサクシノイミド(NCS)、Nープロモサクシノイミド(NBS)が、Halがフッ素原子のときは式

で表わされるN-フロロ- 2 、 4 、 6 -トリメチルビリジニウムトリフレート (以下F化剤とかく) 等が使用できる。

(2) R 4 が - S R 12のとき:

- 1 1 -

上式中、Hal、、Hal、は同一又は相異ったハロゲンを示し、R、、R。、R。及びXは前記と同じ意味を示す。

一般式(IV)から一般式(IV)の製造はハロゲン化剤を2モル以上使用し、(I)と同様の反応条件で行われる。Hali、Haliに異ったハロゲン原子を入れる場合にはNCS、NBS、P化剤等を適宜組み合せて、二段階で反応を行うことにより製造される。

一般式(N)から一般式(I***)の反応は、 不活性有機溶剤好ましくはメタノール、エタノー ル等のアルコール類中室温ないし加熱下で行われる。

(5) R。が水素のとき:

し、R』、R』、R』、R』、R』以びXは前紀と同じ 意味を示す。反応はクロロホルム、ジクロロエタ ン、四塩素化炭素等の不活性有機溶解中、室温な いし、選流下で行われる。必要により触媒として あるいは脱酸剤としてトリエチルアミン、ピリジ ン等を使用する。

(3) R. が水素のとき:

- 12-

上式中Ri、Ri、Ri、Hali、Hali 及びXは前記と同じ意味を示す。

一般式 (VI) から一般式 (V) の製造及び一般式 (V) から一般式 (I *') の製造は(4)の場合と同様である。

反応終了後は通常の後処理を行うことにより目的物を得ることができる。本発明化合物の構造は、IR、NMR、MASS等から決定した。

本発明化合物で、R。が水素のとき、

$$R_1 - X - NO_2 \longrightarrow R_2 \longrightarrow R_1 - X - NO_2$$

$$R_1 - X$$
 R_2
 $N \subset H$
 $R_1 - X$
 R_2
 $N \subset R_3$
 $R_1 - X$
 R_2
 $N \subset R_3$

のような互変異性体が存在しづる。

又、下に示した様な(A)(B)の異性体も存在しうるが、機器分析の測定条件によりその存在 比率が異なる。

(実施例-化合物)

次に実施例を挙げて本発明化合物を更に詳細に 説明する。

实施例1

1 - クロロー 2 - (N-メチル-N-2-クロロピリジン-5-イルメチルアミノ) - 2 - メチルアミノ) - 1 - ニトロエチレン(化合物番号 4 8):

-15-

2-(2-クロロビリジン-5-イルメチルアミノ)-2-メチルアミノ-1-ニトロエチレン
0.96gをクロロホルム30世に溶解させ、Nークロロサクシノイミド1.2gを加え室温で1時間機神させる。反応終了後、水洗、硫酸マグネシウム乾燥後、溶媒を留去することにより結晶物質(D)を得た。得られた結晶化合物(D)をおよりのメタノールに溶解させ、ソジウム機神さに50歳のメタノールに溶解させ、ソジウム機神さい、イドライト0.6gを加え、 京温で20分機神させた。反応終了後少世の水で分解後溶媒を被圧留去し、得られたオイル状物質をカラムクロマトグラフィーにより分離精製することにより目的物0.96gを得た。m.p. 117-118℃。

夹施例 3

1-(2-メチルフェニルチオ)-2-(N-メチル-N-2-クロロピリジン-5-メチルア ミノ)-2-メチルアミノー1-ニトロエチレン (化合物番号237): 2 - (N-メチル-N-2-クロロビリジン-5
-イルメチルアミノ) - 2 - メチルアミノ - 1 ニトロエチレン26gをクロロホルム30 配に溶解させ、N-クロロサクシノイミド1.4gを加え窒温で3時間攪拌させる。反応終了後不溶物を濾過し、クロロホルムを留去すると結晶物質が得られた。この結晶物質をアセトニトリルで再結することにより目的物25gを得た。m.p. 109.5-111.5℃。

実施例 2

1-クロロー2-(2-クロロビリジン-5-イルメチルアミノ)-2-メチルアミノ-1-ニトロエチレン(化合物番号1):

CI CH. CH. NHCH

塩化エチレン20 起中に2-(N-メチル-N-2-0 ロロピリジン-5-メチルアミン)-2-メチルアミノ-1-ニトロエチレン1.3 g、N-2-メチルフェニルチオサクシノイミノ1.2 g、トリエチルアミン1 起を加え8時間選抜させた。反応終了後、将縦を留去し、得られたオイル状物質をカラムクロマトグラフィーにより分離精製することにより目的物0.8 gを得た。m、p. 60-63 T。

上記実施例を含めて、本発明の代表化合物を第 J 表に示した。

| | | | 構造 | 式 | | |
|--------------|----------|----------------------|----------------|---------------------------|----|-------------|
| 化合物番号 | | 物 理 恒 数 () m.p.℃ | | | | |
| $ldsymbol{}$ | R' | х | R _z | R ₂ | R. | |
| 1 | cı 🔷 | CII. | В | MIICII3 | CI | (117- 118) |
| 2 | , | | ~ | NIIC2II3 | | |
| 3 | • | | * | MICH_CI-CI | - | |
| 4 | | - | • | WiCl*C≕GI | - | |
| 5 | | - | • | MICH | - | |
| 6 | | | | ми-« | • | , |
| 7 | • | " | • | MI-(H) | • | |
| 8 | | | ~ | MICI (CH ₃) 2 | - | |

| 9 | cı 🗘 | CII ₂ | 11 | MEIC aff + (a) | CI | |
|-----|------|------------------|----|---------------------|----|-----|
| 10 | • | , | , | MIC4H+ (t) | * | |
| 1 1 | | • | * | N CH3 | | |
| 1 2 | • | | • | N Calls | | |
| 1 3 | | | • | N Calls (n) | | |
| 1 4 | | | | NINOCH ₃ | - | |
| 1 5 | • | - | • | NilOCalls | | |
| 16 | | | * | MIJOCH aCII-CH a | | |
| 17 | | | | Michaelael | | |
| 18 | • | | | MICH_CII_CN | | - 1 |
| 19 | | -Cilz- | | NICzH4OCzH5 | * | |

-19-

| _ | 2 | 0 | ÷ |
|---|---|---|---|
| | | | |

| 20 | cı 🔷 | -CHz- | R | NIIC2II4SC2II5 | CI | |
|-----|------|------------|---|-----------------------------------|----|--|
| 21 | | • | | MICH. | • | |
| 2 2 | | • | | NHICH 2 CI | | |
| 2 3 | * | | * | MINUNCII; | | |
| 2 4 | | | • | MIDN CITY | - | |
| 2 5 | | - | • | NIENIH | • | |
| 2 6 | | | * | . NIICIa | Вr | |
| 27 | | ~ | | NIIC ₂ II ₅ | | |
| 28 | | * | - | NIKCII±CII=CII± | - | |
| 2 9 | • | • | | MIKCI =C=CII | | |
| 30 | | * 4 | • | NEICEI 2 | - | |

| | | | | | | - |
|-----|------|--------------------|---|--|----|---|
| 3 1 | cı 🔷 | -CH ₃ - | В | -N <ch3< td=""><td>CI</td><td></td></ch3<> | CI | |
| 3 2 | • | - | • | -N Czlia | • | 0 |
| 3 3 | | | , | NHOCII: | | |
| 3 4 | • | * | • | NIIOC z II s | • | |
| 3 5 | * | | ~ | MIOCIL*CH-CH* | * | |
| 3 6 | • | | , | NEW ICII 3 | * | |
| 3 7 | • | | • | MICH, | P | |
| 3 8 | • | | | NHCzH ₅ | * | |
| 3 9 | • | - | | NINCT CH-CH & | - | |
| 40 | | ~ | | NHCH ₂C == CH | • | |
| 41 | | - | • | NEICH = | - | |

| 4 2 C1 CH ₁ - H -N CH ₂ P 4 3N C ₂ H ₃ 4 4N C ₂ H ₃ NHOCH ₂ | |
|---|---------|
| 4 4 " " NIOCII. | |
| | |
| | |
| 4 5 " " NHOC ₂ Π ₈ " | |
| 4 6 - NIOCHECH-CIE | |
| 4 7 MIR-CH2 - | |
| 4 8 ~ ~ CH ₃ NECH ₃ C1 (109.5 | - 111.5 |
| 4 9 NIC ₂ II ₅ - | |
| 5 0 " " MRCH (CH ₂) ₂ " | |
| 5 1 " " MIC ₄ H ₄ (a) " | |
| 5 2 " " MICalle (t) " | |

| 5 3 | cı 🔷 | -CH _a - | CT, | -NCH3 | CI | |
|-----|------|--------------------|-----|---------------------------------------|----|--|
| 5 4 | | • | | NH- | - | |
| 5 5 | | | | NIICH . | Br | |
| 5 6 | | • | | NIIC z II s | | |
| 5 7 | * | • | | MICH (CII ²) ² | - | |
| 5 8 | • | - | - | MIC4[]+(G) | - | |
| 5 9 | • | | • | NIIC4H+(1) | • | |
| 60 | • | 1 | • | -N CHa | | |
| 6 1 | | , | | кя-Д | 1 | |
| 6 2 | • | * | | NIKH ₃ | F | |
| 6 3 | • | • | • | NIC _E II ₃ | | |

-23-

-24-

| 6 4 | ci C | -Cilz- | CH2 | MINCH (CXI a) z | P | |
|-----|------|--------|-------------------------------|-----------------------------------|----|---|
| 6 5 | • | * | | NIIC±II+(1) | | |
| 6 6 | | • | , | ин-Д | | |
| 6 7 | • | • | C ₂ H ₃ | Micia | CI | |
| 6 8 | | • | | NIIC _R II _S | | |
| 6 9 | • | - | | NFICH (CH a) a | • | |
| 70 | • | - | -Cally(i) | MIXII a | | - |
| 7 1 | • | - | • | MICzHs | • | |
| 7 2 | | • | | NII- | - | |
| 7 3 | • | | CH_CH-CH_ | MICH ₃ | • | |
| 7 4 | • | - | • | NIICziia | ~ | |

| 7 5 | cı 🔷 | -CH ₂ - | CH=C=CH | MICH ₃ | CI | |
|-----|------|--------------------|----------------------------------|---------------------------------|----|--|
| 76 | ~ | | | MIC2US | • | |
| 77 | • | | CH₂√ | NHCH ₃ | • | |
| 78 | • | • | * | MIC.U. | ١ | |
| 7 9 | • | | 7 | MINCH : | • | |
| 8 0 | * | • | | NHC _z H _s | | |
| 8 1 | • | • | coci, | Mildia - | • | |
| 8 2 | • | ł | a. | MICeHs | ¥ | |
| 8 3 | • | 1 | 50 ₂ C(l ₃ | MiCii a | ١ | |
| 8 4 | • | | | NIC:II. | • | |
| 8 5 | • | _ | Я | HICH _a | • | |

| | _ | | | | ···· | T | | | |
|------|------|---|----|-----------------------------------|------|---|--|--|--|
| 8 6 | ci 🔷 | | 11 | NIC ₂ II ₅ | CI | | | | |
| 8 7 | ~ | - | | MIICH (CH3) : | • | | | | |
| 88 | • | ~ | | NIIC₄II₄ (n) | | | | | |
| 8 9 | ~ | | * | MIC4H+(t) | ~ | | | | |
| 90 | ~ | | | Midi*di*di* | • | | | | |
| 9 1 | , | | | NICH_C=CI | • | | | | |
| 9 2 | * | | | MiCit ₃ | Br | | | | |
| 93 | • | | 1 | NIC ₂ R ₃ | • | | | | |
| 9 4 | | | 1 | ни ~ | | | | | |
| 9 5 | ~ | | , | Micia | P | | | | |
| 9 6 | ~ | | " | NIIC _e ii _s | , | | | | |
| -27- | | | | | | | | | |

| _ | | | | | | |
|-----|------|---------------------|---|------------------------------------|----|--------------|
| 97 | cı 🔷 | _ | H | MI-Q | F | |
| 98 | • | -Cil ₂ - | , | CH ₃ | CI | |
| 99 | • | • | | Czils | | (111 – 113) |
| 100 | | | • | CH(CII³) s | | |
| 101 | | | • | C ₄ ll ₊ (n) | | |
| 102 | | • | • | CH*C1 | - | |
| 103 | • | | | CII. | Br | |
| 104 | * | | | . Czlis | • | 12.0 |
| 105 | | - | | CH(CII*)* | | |
| 106 | | | • | C4H+(n) | - | |
| 107 | • | • | | C4H+(1) | • | |

| _ | | | | | | |
|-----|----------------|-------|------------------|--------------------------------|----|--|
| 108 | ^{ici} | -Glz- | Ħ | Cli ₃ | P | |
| 109 | | | • | C ₂ li _s | | |
| 110 | • | • | | CI (CII ₂) z | | |
| 111 | ~ | • | CI(3 | CII ₃ | CI | |
| 112 | • | | | Czlis | | |
| 113 | , | | CzIIs | Cl ₃ | ~ | |
| 114 | , | | • | Cziis | | |
| 115 | • | | Cli(Cli*)* | al, | | |
| 116 | Br D | | Ħ | MIXCH ₃ | - | |
| 117 | • | | CII ₃ | • | - | |
| 118 | P | | п | - | | |

| | - 2 8 - · | | | | | | | | | |
|-----|--------------------|-------|------------------|--------------------|----|--|--|--|--|--|
| 119 | _F | -Cla- | CH3 | NICI) ₃ | CI | | | | | |
| 120 | P.C | • | ŧ! | • | | | | | | |
| 121 | • | • | Cit ₃ | | | | | | | |
| 122 | CI A | • | П | • | | | | | | |
| 123 | • | ٠.٠ | CH ₂ | • | * | | | | | |
| 124 | CI CI | • | н | * | • | | | | | |
| 125 | | | Clia | • | ~ | | | | | |
| 126 | CH ² O | | Н | • | - | | | | | |
| 127 | | | Clis | • | | | | | | |
| 128 | P _s CHO | | н | | | | | | | |
| 129 | - | | Cil ₃ | • | • | | | | | |

| 130 | ai, N | -Cils- | u | MICH ₃ | CI | |
|-----|-------|--------|------|-------------------|----|--|
| 131 | • | • | CI a | • | - | |
| 132 | NC N | - | 11 | • | • | |
| 133 | | | CHa | * | | |
| 134 | | •. | Ħ | | | |
| 135 | | • | Cila | • | | |
| 136 | | • | R | • | • | |
| 137 | • | , | CIIa | • | • | |
| 138 | ai-{} | | Я | • | | |
| 139 | , | • | Cii, | • | • | |
| 140 | | • | н | | • | |

| 141 | 今 | -CI[2- | Cii, | MICH ₃ | Ci | |
|-----|------------|--------|-----------------|-------------------|----|--|
| 142 | N=A | | п | • | - | |
| 143 | • | | CH ₃ | • | - | |
| 144 | CI- | | IJ | • | - | |
| 145 | • | | CH ₃ | | - | |
| 146 | \Diamond | • | н | | | |
| 147 | - | • | CH ₃ | • | | |
| 148 | d'a | • | 8 | • | 1 | |
| 149 | | 1 | CII. | • | | |
| 150 | ģ | Cifz | П | • | | |
| 151 | ₽- | • | | * | • | |

-31-

-32-

| 152 | c/\J- | CHi | н | NIXXII. | CI | |
|-----|-------------------|-----|------|---------|----|-----------|
| 153 | • | • | Cii. | | • | |
| 154 | (g) | • | u | * | - | |
| 155 | | - | CII. | | • | |
| 156 | al X3 | | 11 | | - | |
| 157 | • | • | Ci 3 | | - | |
| 158 | crXy- | • | Ħ | • | - | (56 – 57) |
| 159 | • | , | CII. | • | • | |
| 160 | \$ | • | Ħ | • | • | |
| 161 | • | - | Ci, | • | | |
| 162 | c ₁ võ | | В | | • | |

| 163 | cr | CII ₂ | al, | MIKZI13 | CI | |
|-----|-----|------------------|------|---------|----|--|
| 164 | 4 | • | tt | | - | |
| 105 | | - | CII, | - | | |
| 166 | ′♡- | | u | • | - | |
| 167 | • | | CI), | | - | |
| 168 | 及 | -CI)2- | n | • | • | |
| 169 | | | CII. | • | | |
| 170 | 24 | . * | П | • | * | |
| 171 | | | CII. | • | • | |
| 172 | c C | - | a a | Ciia | | |
| 173 | | | Ci. | • | | |

| 174 | cı 🎾 | -Cliz- | 11 | Clia | CI | |
|-----|-------------------|--------|------------------|--------|----|--|
| 175 | | , | CII ₃ | • | * | |
| 176 | Pac T | , | п | • | | |
| 177 | | • | CII3 | • | - | |
| 178 | IICF±0 | ٠. | 11 | • | | |
| 179 | • | ł | CIIa | • | | |
| 180 | II ₃ C | ,, | П | | | |
| 181 | • | | Cil ₃ | • | | |
| 182 | Br S | ~ | ll. | | • | |
| 183 | a 🔷 | - | II. | MICI13 | - | |
| 184 | • | • | Ci3 | * | | |

| 185 | ar\$ | -Cl1₂- | П | NHCH ₃ | NO _z | |
|-----|---------------------|--------|------------------|-------------------|-----------------|--|
| 186 | • | • | CI13 | - | | |
| 187 | r-O | • | II | • | | |
| 188 | • | | Cit ₃ | * | , | |
| 189 | F ₃ C-O- | | ıı | • . | • | |
| 190 | | | Clia . | | | |
| 191 | O _{As} O | • | п | | - | |
| 192 | | • | CH ₃ | | | |
| 193 | NC C | • | 11 | • | - | |
| 194 | | • | CII 3 | | ١ | |
| 195 | | | Ħ | | • | |

-35-

| _ | 3 | 6 | _ | |
|---|---|---|---|--|

| 196 | | -Cilz- | u | NIIC2Hs | CI | |
|-----|----------|--------|------|--------------------|----|---|
| 197 | , | • | • | MIKI (CII 2) 2 | | |
| 198 | , | 1 | | NII-< | | |
| 199 | , | | · | NIICH_CII-CII2 | | |
| 200 | • | ~ | * | WHOCH ³ | | |
| 201 | ~ | | , | MIOC2115 | - | · |
| 202 | <i>"</i> | • | | NIJOCII "CII-CII. | | |
| 203 | , | | Cila | MICH ₃ | | |
| 204 | | - | | MC:IIs | • | |
| 205 | | | ~ | MICH (CH2) : | | |
| 206 | | - | 11 | MICH ₂ | Br | |

| 207 | \Diamond | -Cilz- | Н | NIICalls | Br | |
|-----|------------|--------|------|----------|--------------------------|--|
| 208 | • | • | , | MIKCII; | þ | |
| 209 | • | • | • | NIICzIIs | | |
| 210 | cı 🔷 | -Cilz- | li . | MIICII 3 | · -SOIIa | |
| 211 | | • | · «. | - | SC±IIs | |
| 212 | | • | - | - | -SCH(CII ₃); | |
| 213 | | • | | - | -SC411+(1) | |
| 214 | • | • | | - | sal:al-al: | |
| 215 | | - | * | - | sal₃c⊨al | |
| 216 | | | | - | s-⊘ | |
| 217 | | • | • | • | s-∕Cl | |

| 218 | c ₁ | -Ci ₂ - | n | MICH, | S-O-Br | (145- 147) |
|-----|----------------|--------------------|----------|-------|---------------------------------------|-------------|
| | C) N | - | <u> </u> | | | |
| 219 | | - | | | -S- | |
| 220 | | | | | -s-∰-cı₁₃ | |
| 221 | | | | | s-C | |
| 222 | • | | | • | -S | |
| 223 | • | - | | | -s- ⊘ -oai, | |
| 224 | • | • | , | | -san- | |
| 225 | | | | | -SOII₃ | |
| 226 | | Cil: | Clia | • | SCII. | |
| 227 | - | | - | • | SCalls | |
| 228 | - | • | ~ | - | SCII (CII ₃) ₂ | |

| _ | | | | | | |
|-----|------|------|------|--------|-------------------------------------|-------------|
| 229 | cı 🔷 | CII. | CII3 | MICII. | SC ₄ II ₉ (L) | (145- 147) |
| 230 | , | • | | - | saizai-ais | |
| 231 | | • | | - | sal _z =al | |
| 232 | • | | | | 5♦ | |
| 233 | | | | - | -s-Ct | |
| 234 | • | | | - | -S-CD-Br | |
| 235 | | | , | • | -s | |
| 236 | ~ | • | • | | s-Car. | - |
| 237 | | | • | • | -S- | (60-63) |
| 238 | | | | J. | 5- ◯ -H0 ₈ | · |
| 239 | | | • | • | s-Ocais | |

-39-

-40-

| 240 | cı 💭 | cu. | Czils | MICII. | SCIIa | |
|-----|------|--------|-------|--------|---------------------------------|--|
| 241 | | | | - | SC ₂ ff ₈ | |
| 242 | | | | - | -5 | |
| 243 | | • | - | | 5-€\$r | |
| 244 | | -Clia- | n | | SCII» | |
| 245 | • | - | | | -SCells | |
| 246 | . • | | • | • | -s-🔘 | |
| 247 | | | • | - | -s- ⊘ -cı | |
| 248 | • | 7 | | | -SBr | |
| 249 | • | * | Cila | • | -SCII ₃ | |
| 250 | | - | - | • | SC ₂ H ₃ | |

| 251 | | -Cila- | CII. | MICH ₃ | -s- ⊘ | |
|-----|------------|--------|------------------|-------------------|---------------------------------|--|
| 252 | • | - | | • | -s- ⊘ -cı | |
| 253 | | - | | - | -5- \r 0r | |
| 254 | ci-🔷 | • | n | 4 | SCII. | |
| 255 | <u>.</u> · | ٠. | • | | SC _a lla | |
| 256 | • | w . | 1 | • | -s \ | |
| කැ | • | | ì | • | s∙Q>cı | |
| 258 | • | * | Cil ₂ | * | SCIIa | |
| 259 | • | " | * | | s-⊘-cı | |
| 250 | cı 🏹 | | 1 3 | | SCIIa | |
| 261 | • | - | | - | SC _z li _s | |

| 262 | c, XJ | -Cllg- | ti | MICII. | 2G1(G1=) ± | |
|-----|------------|--------|-----------------|--------|---------------------------------|--|
| 263 | | | | | SC4II•(€) | |
| 264 | | | | 4 | sal±al=al± | |
| 265 | | • | • | ~ | \$Cli₂C≕Cli | |
| 266 | . . | • | • | * | \$ \ | |
| 267 | - | - | | • | s- ⊘ -cı | |
| 268 | - | - | - | | S- ⊘ -Br | |
| 269 | | - | - | | Br S- | |
| 270 | • | • | CH ₃ | | SCII. | |
| 271 | | • | | ٠ | SC ₂ II ₅ | |
| 272 | • | - | • | - | SCI (CII ₂) : | |

| 273 | cı XsJ- | -Cila- | Clis | NIICII a | SC ₄ II ₉ (t) | |
|-----|---------|--------|------|----------|-------------------------------------|---|
| 274 | , | ~ | | | saizai-aiz | |
| 275 | | - | • | | SCII≖C≔CII | |
| 276 | , | - | • | - | \$- ○ | |
| 277 | | - | - | - | SBr | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | 0 |
| | | | | | | |

-43-

本発明化合物はヨトウムシ、コナガ、アブラムシ、ツマグロヨコバイ、トピイロウンカなど、各種の審虫に高い殺虫活性を示す。又、近年コナガ、ウンカ、ヨコバイ、アブラムシ等多くの容虫において有機リン剤、カーバメイト剤に対する抵抗性が発達し、それら薬剤の効力不足問題を生じており、抵抗性系統の寄虫にも有効な薬剤が設まれている。本発明化合物は感受性系統のみならず、有機リン剤、カーバメイト剤抵抗性系統の寄虫にも

優れた殺虫効果を有する薬剤である。 (課題を解決するための手段ー殺虫剤)

本発明の段虫剤は、一般式 (I)で変わされる 化合物を有効成分として含有するものであり、有 効成分化合物を純品のままでも使用できるが、通 常、一般の農薬のとり得る形態、即ち、水和剤、 水溶剤、粉剤、乳剤、粒剤、フロアブル等の形態 で使用される。添加剤及び担体としては、固型剤 を目的とする場合は、大豆粉、小麦粉等の植物性 粉末、珪藻土、燐灰石、石膏、タルク、ベントナ ィト、クレイ等の鉱物性微粉末、安息番酸ソーダ、 -44-

尿素、芒硝等の有機および無機化合物が使用される。

液体の剤型を目的とする場合は、破物抽、鉱物油、ケロシン、キシレンおよびソルベントナフサ等の石油留分、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、トリクロルエチレン、メチルイソブチルケトン、水等を溶剤として使用する。これらの製剤において、均一なかつ安定な形態をとるために必要ならば乳間活性剤を添加することもできる。このようにして得られた水和剤、乳剤、水溶液、フロアブル剤は水で所定の濃度に希釈して懸濁液あるいは乳濁液として、粉剤、粒剤はそのまま、植物に散布する方法で使用される。

なお、本発明化合物は単独でも十分有効である ことはいうまでもないが、各種の殺虫剤、殺ダニ 剂及び段関剤と混合して使用することもできる。

本発明化合物と混合して使用できる数ダニ剤や 殺虫剤の代表例を以下に示す。

段ダニ剤(殺菌剂):

クロルベンジレート、クロルプロピレート、ブ

1

ロクロノール、フェニソプロモレート、ジコホル、 ジノブトン、ビナパクリル、クロルフェナミジン、 アミドラズ、BPPS、PPPS、ベンゾメート、 ヘキシチアゾクス、酸化フェンブタスズ、ポリナ クチン、キノメチオネート、チオキノックス、C PCBS、テトラジホン、カヤサイド、アベルメ クチン、多硫化石灰、クロフェンデジン、フルベ ンツミン、フルフェノクスロン、チオファネート メチル、ベノミル、チウラム、JBP、EDDP、 フサライド、プロベナゾール、イソプロチオラン、 TPN、キャプタン、ポリオキシン、ブラストサ イジンS、カスガマイシン、パリダマイシン、ト リシクラゾール、ピロキロン、フェナジンオキシ ド、メプロニル、フルトラニル、ペンシクロン、 イプロジオン、ヒメキサゾール、メタラキシル、 トリフルミゾール、ジクロメジン、テクロフタラ

有機構及びカーバメイト系殺虫剤 (殺ダニ剤):
フェンチオン、フェニトロチオン、ダイアジノン、クロルビリホス、BSP、パミドチオン、フ

- 47 -

次の製剤の実施例を示すが、添加する担体、界 面活性剤等はこれらの実施例に限定されるもので はない。

実施例 4 乳 剂

 本発明化合物
 1 0 部

 アルキルフェニルポリオキシエチレン
 5 部

 ジメチルホルムアミド
 5 0 部

 キシレン
 3 5 部

以上を混合溶解し、使用に際し水で希釈して乳 濁液として散布する。

爽施例 5 水和剂

本発明化合物 2 0 部 高級アルコール硫酸エステル 5 部 珪藻土 7 0 部 ホワイトガーボン 5 部 以上を混合して微粉に粉砕し、使用に際し水で 希釈して懸濁液として散布する。

実施例6 粉 剂

本発明化合物 5 部 タルク 9.4 7 部 エントエート、ジメトエート、ホルモチオン、マラソン、ジプテレックス、チオメトン、ホスメット、メナゾン、ジクロルポス、アセフェート、BPBP、ジアリホール、メチルパラチオン、オキシジメトンメチル、エチオン、アルディカープ、プロポキシュール、メソミル、BPMC、ピレスロイド系殺虫剤(殺ダニ剤):

パーメスリン、サイバーメスリン、デカメスリン、フェンバレレイト、フェンプロバスリン、ピレトリン、アレスリン、テトラメスリン、レスメスリン、パルスリン、ジメスリン、プロバスリン、ピフェンスリン、プロスリン、フルジリネート、シフルスリン、シハロスリン、フルシリネート、エトフェンブロックス、シクロプロトリン、トラロメトリン、

ベンゾイルウレアフェニル系及びその他の段虫剤: ディフルベンズロン、クロルフルアズロン、ト リフルムロン、テフルベンズロン、ブプロフェジン、機械油。

(実施例-段虫剤)

- 48-

0.3 28

シリカ

以上を混合粉砕し、使用に際してはそのまま散布する。

実施例7 粒 剤

 本発明化合物
 5 部

 クレー
 7 3 部

 ベントナイト
 2 0 部

 ジオクチルスルホサクシネート

ナトリウム塩 I部

リン酸ナトリウム 1部

以上を遺粒し、使用に際してはそのまま施用する。

(発明の効果)

試験例1 ワタアブラムシに対する効力

2 寸鉢に掃極した発芽後10日を経過したキュウリにワタアブラムシを一区あたり30~50頭小筆を用いて接種した。1日後に傷容虫を取り除いて、前記薬剤の薬絡例4に示された乳剤の処方に従い化合物濃度が125ppmになるように水で希釈した薬液を散布した。温度25℃、温度6

5%の恒温室内に溜き、7日後に生虫数を数え、 無処理区との比較から助除率を求めた。結果を第 2 衷に示した。

第 2 衷

| 7 | Ħ | 後 | 防 | 除 | क् |
|-------|---|-----|-----------------------------------|--|---|
| 1 | 2 | 5 | р | Р | m |
| | | 1 0 | 0 | % | \$ |
| | | 1 0 | 0 | | |
| | | 1 0 | 0 | • | |
| 1 0 0 | | | | | |
| | | 1 0 | 0 | | |
| - | | | 0 | | |
| | | 1 0 | 0 | | |
| | | | 1 2 5 1 0 1 0 1 0 1 0 | 1 2 5 p 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 | 1 2 5 p p 1 0 0 % 1 0 0 1 0 0 1 0 0 |

対象化合物A:

- 5 1 -

第 3 表

| 5 日後 段 虫 率 | | | | | |
|----------------|--|--|--|--|--|
| 125 ppm | | | | | |
| 100 % | | | | | |
| 1 0 0 | | | | | |
| 1 0 0 1 0 0 | | | | | |
| | | | | | |
| 100 | | | | | |
| | | | | | |
| 0 | | | | | |
| | | | | | |

対象化合物 C:

出願人:日本寶達株式会社

代理人: 機山吉美 同 : 横山吉美

対象化合物 B:

S (CH₂O) * P-SCH₂ CH₂ SC₂ H₃ (チオメトン)

試験例2 ツマグロヨコバイに対する効力

発芽後7日を経過したイネ幼苗を、前配棄剤の 実施例4に示された乳剤の処方に従い、化合物機 度が125ppmになるように水で希釈した薬液 に30秒間浸液した。風乾後、処理苗を試験官に 入れ、有機増剤、カーバメート剤抵抗性系統のツ マグロヨコバイ3令幼虫10頭を接種した。ガー ゼで藍をして、温度25℃、湿度65%の恒温室 内に置き、5日後に殺虫率を調べた。結果を第3 衷に示した。

- 5 2 -

| | nt. C | | /08 /12 /26 /16 /10 /32 /34 /28 /32 | | 識別 1 0 | | | 庁内整理番号 8412-4C 6529-4C 6529-4C 6529-4C 6529-4C 6529-4C 7624-4C 7624-4C 7624-4C 7624-4C 7431-4C 6971-4C | |
|----|-------|---|---|---|-----------|---|---|---|------------|
| 個発 | 明 | 者 | 山 | Ħ | | 富 | 夫 | 神奈川県小田原市高田字柳町345 原研究所内 | 日本曹達株式会社小田 |
| @発 | 明 | 者 | 波 | 多 | 野 | 連 | 苹 | 神奈川県小田原市高田字柳町345 原研究所内 | 日本曹達株式会社小田 |
| @発 | 明 | 者 | 高 | 草 | | 伸 | 生 | 神奈川県小田原市高田字柳町345 原研究所内 | 日本曹達株式会社小田 |

and the state of t

THIS PAGE BLANK (USPTO)